

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-222259
 (43)Date of publication of application : 30.08.1996

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 07-047914
 (22)Date of filing : 14.02.1995

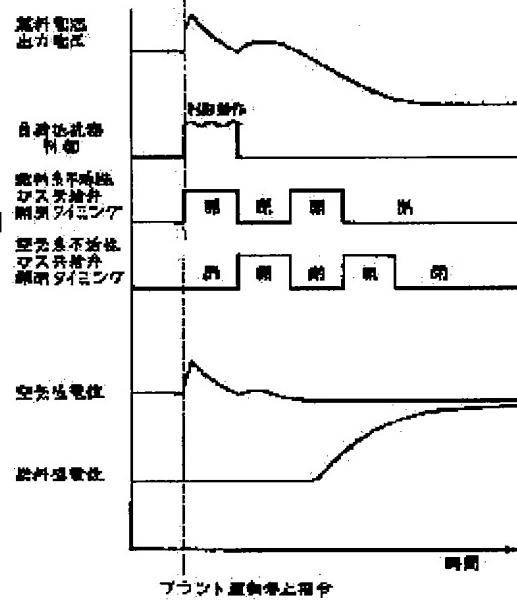
(71)Applicant : TOSHIBA CORP
 (72)Inventor : TAKAHASHI MOTOHIRO
 SAKAI KATSUNORI

(54) STOPPING METHOD OF FUEL CELL POWER GENERATION PLANT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a stopping method of a fuel cell power generation plant which can restrain corrosive reaction of an air electrode and can restrain stay current corrosion and dissipation of a fuel electrode in a stopping process of the fuel cell power generation plant.

CONSTITUTION: After supply of air and fuel to a fuel cell main body is stopped, first of all, inert gas is supplied to a fuel electrode, and before an atmosphere of the fuel electrode is substituted with the inert gas from fuel gas, supply of the inert gas is stopped. Next, inert gas is supplied to an air electrode of the fuel cell main body, and when an atmosphere of the air electrode is substituted with the inert gas, supply of the inert gas is stopped. Afterwards, inert gas is resupplied to the fuel electrode, and fuel purging is reperformed, and when an atmosphere of the fuel electrode is substituted with the inert gas, supply of the inert gas is stopped. Next, inert gas is resupplied to the air electrode, and air purging is reperformed.



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-222259

(43) 公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 M 8/04

識別記号 庁内整理番号

F I
H 0 1 M 8/04

技術表示箇所
Y

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全11頁)

(21) 出願番号 特願平7-47914

(22) 出願日 平成7年(1995)2月14日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 高橋 元洋

神奈川県横浜市鶴見区末広町2-4 株式
会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 酒井 勝則

神奈川県川崎市川崎区浮島町2-1 株式
会社東芝浜川崎工場内

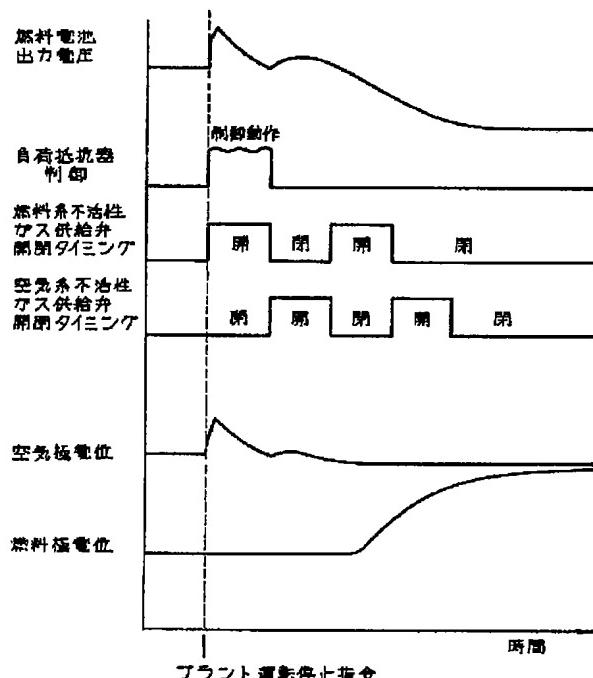
(74) 代理人 弁理士 紋田 誠

(54) 【発明の名称】 燃料電池発電プラントの停止方法

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池発電プラントの停止過程において、空気極の腐食反応を抑制すると共に、燃料極の電食や消失を抑制することを可能とした燃料電池発電プラントの停止方法を得ることである。

【構成】 燃料電池本体への空気および燃料の供給停止の後に、まず燃料極に不活性ガスを供給し、燃料極の雰囲気が燃料ガスから不活性ガスに置き換わる以前に不活性ガスの供給を停止し、次いで燃料電池本体の空気極に不活性ガスを供給し、空気極の雰囲気が不活性ガスに置き換わると不活性ガスの供給を停止し、その後に再度燃料極に不活性ガスを供給して再度燃料バージを行い、燃料極の雰囲気が不活性ガスに置き換わると不活性ガスの供給を停止し、次いで再度空気極に不活性ガスを供給して再度空気バージを行う。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料電池発電プラントの停止指令があつたとき燃料電池本体に接続されている外部負荷を遮断すると共に、前記燃料電池本体への空気および燃料の供給を停止し、前記燃料電池本体に負荷抵抗器を投入して前記燃料電池の電極電圧が予め定めた上限値および下限値の範囲内に維持されるように前記負荷抵抗器をオンオフ制御すると共に、前記燃料電池本体の空気極および燃料極に交互に不活性ガスを供給して空気ページおよび燃料ページを行ない、前記燃料電池本体を停止するようにした燃料電池発電プラントの停止方法において、前記燃料電池本体への空気および燃料の供給停止の後に前記燃料電池本体の燃料極に不活性ガスを供給して燃料ページを開始し、前記燃料極の雰囲気が燃料ガスから不活性ガスに起き替わる以前に前記不活性ガスの供給を停止し、次いで前記燃料電池本体の空気極に不活性ガスを供給して空気ページを開始し、前記空気極の雰囲気が不活性ガスに起き替わると前記不活性ガスの供給を停止し、その後に再度前記燃料極に不活性ガスを供給して再度燃料ページを行い、前記燃料極の雰囲気が不活性ガスに起き替わると前記不活性ガスの供給を停止し、次いで再度空気極に不活性ガスを供給して再度空気ページを行うようにしたことを特徴とする燃料電池発電プラントの停止方法。

【請求項 2】 前記負荷抵抗器のオンオフ制御における電極電圧の上限値は単セルあたり0.8Vとし、下限値は0.7Vとしたことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池発電プラントの停止方法。

【請求項 3】 前記負荷抵抗器のオンオフ制御における電極電圧の上限値は単セルあたり0.8Vとし、下限値は0.5Vとしたことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池発電プラントの停止方法。

【請求項 4】 前記燃料極に再度供給する前記不活性ガス量は、前記燃料極の内容積の3倍から5倍の不活性ガス量であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池発電プラントの停止方法。

【請求項 5】 前記空気極に再度供給する前記不活性ガス量は、前記空気極の内容積の3倍から5倍の不活性ガス量であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池発電プラントの停止方法。

【請求項 6】 前記負荷抵抗器のオンオフ制御は、最初の燃料ガスページ中に行なうようにしたことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池発電プラントの停止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池本体に不活性ガスを供給して燃料ページおよび空気ページを行なって燃料電池本体を停止する燃料電池発電プラントの停止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、燃料電池発電プラントを停止す

るには、燃料電池本体に接続されている外部負荷を遮断し、燃料電池本体への空気および燃料の供給を停止するだけではなく、燃料電池本体に悪影響を与えないような操作を必要とする。

【0003】 すなわち、外部負荷の遮断後には、燃料電池本体に負荷抵抗器を投入して燃料電池の電極電圧が予め定めた上限値および下限値の範囲内に維持されるように負荷抵抗器をオンオフ制御する必要がある。また、燃料電池本体の空気極および燃料極に交互に不活性ガスを供給して空気ページおよび燃料ページを行なうことも必要である。

【0004】 図2に、燃料電池発電プラントの構成図を示す。燃料電池本体1は燃料極1aと空気極1bとから構成される。燃料電池本体1では、燃料極1aに供給された水素と空気極1bに供給された酸素とが電気化学的に反応して直流電力を発生する。

【0005】 燃料電池発電プラントの燃料としては、天然ガスに代表される化石燃料を原燃料として用いることが多い。この原燃料は水蒸気と共に燃料供給装置2に供給され、水素リッチガスに改質される。燃料供給装置2は改質器2aとCO変成器2bを中心構成され、改質器2aでは原燃料と水蒸気の混合ガスを水蒸気改質反応により水素リッチガスとする。また、CO変成器2bは燃料電池本体1の燃料極1aで触媒毒となるCOをシフト反応により低減する働きを持つ。こうして得られた水素リッチガスは燃料供給装置2から燃料極1aに供給される。

【0006】 一方、もう一つの反応ガスである酸素は空気中から取り入れることが多い。そのため、空気供給装置3を介して大気中の空気を空気極1bに供給することが一般的である。

【0007】 燃料電池本体1に燃料と空気が供給されると、電気化学的反応により直流電力が発生する。直流電力は燃料電池本体1から取り出された端子を介して、直交変換器4に入力され交流電力に変換される。交流電力は出力遮断器5を介して外部負荷6に供給される。

【0008】 また、燃料電池発電プラントの停止時に燃料電池本体1の燃料極1aや空気極1bに滞留する反応ガスのページを目的として、燃料供給装置2の上流側には不活性ガス供給ライン8が、空気極1bの入り口側には不活性ガス供給ライン7がそれぞれ設けられている。また、燃料電池発電プラントの停止時に電池電圧抑制を目的として燃料電池本体1に並列に、遮断器9を介して負荷抵抗器10が接続されている。この遮断器9は制御装置12の指令を受けて燃料電池本体1に設置された電圧計11の電圧計測値に基づきオンオフ動作を行う。

【0009】 次に、このような燃料電池発電プラントにおいて、その停止指令が発せられたときの動作について説明する。燃料電池発電プラントの停止指令が発せられると、制御装置12は原燃料遮断弁16、水蒸気遮断弁

17、および空気遮断弁18を閉指令信号を出力すると共に、出力遮断器5を開指令信号を出力する。これにより、これら遮断弁を閉して燃料および空気の供給を停止すると共に、外部負荷6と燃料電池本体1とを電気的に切り離す。これにより、燃料電池本体1の負荷電流は零となる。そのため、そのままでは電池電圧は開放電圧付近まで上昇することになる。

【0010】一般に、リン酸型の燃料電池には白金系の貴金属触媒が使用されているが、この触媒は燃料電池の電圧が高い状態では、触媒の粒子が凝集し反応面積が減少して電池性能の劣化を起こすことが知られている。また、電池電圧が低くなり燃料極破壊につながることも知られている。

【0011】そこで、運転停止直後の電池電圧の上昇を抑制するために、制御装置12は燃料電池本体1に電気的に並列接続された負荷抵抗器10の遮断器9に投入指令信号を出し、これを閉として残留電荷を放電させ電池電圧を下げている。

【0012】また、負荷抵抗器10は制御装置12の信号を受け、図3に示すように電圧計11による電池電圧測定値に基づき予め設定された電圧の上限値と下限値との間でオンオフするように動作する。

【0013】次に、図4に示すように負荷抵抗器10の動作と並行して、制御装置12は空気極入口の不活性ガス供給ライン7に設置された遮断弁7aに開指令信号を出し、遮断弁7aを開いて、燃料電池電圧の跳ね上がりの原因である空気極1bの空気をバージする。続いて可燃ガスである燃料ガスを燃料電池本体1内に残さないようにするために、制御装置12は燃料供給装置2の入口の不活性ガス供給ライン8に設置された遮断弁8aに開指令信号を出し、遮断弁8aを開いて燃料系の残存燃料ガスをバージする。その後、再度空気極を不活性ガスでバージすることにより、燃料極1aから拡散リークにより空気極1bに移動した燃料ガスをバージし停止動作を完了する。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】ところが、このような従来の燃料電池発電プラントの停止方法では、停止段階初期の空気極の不活性ガスバージが完了するまでの間ににおいて、空気極に腐食が生じたり、燃料極事態の電食や消失が生じることがあった。これは、燃料電池本体の入口配管内に滞留している空気が空気極に供給され燃料不足の状態で燃料電池電極で反応を起こすためである。

【0015】一般に、リン酸を電解質として用いる燃料電池電極には、黒鉛化した電極基盤とカーボンを担持体とした白金系の貴金属触媒とが用いられることが多い。そのため、燃料電池の運用に当たり電極電位が許容範囲を越えるようなことがあると、電極基盤や触媒などの構成材料の腐食速度が増大し、性能低下や電極そのものが破損する場合がある。

【0016】図5に示すように、実験によれば電極電位が0.3Vから0.8Vの範囲を外れると、燃料電池の起動や停止に伴い電池電圧が下がり、燃料電池の性能が低下すること結果が得られている。特に、空気極側は0.8Vを越えて高電位となると、触媒の溶解、触媒担持体の溶解、触媒層の浸水を起こすことがある。電極電位の許容範囲は、こののような事実から実験的に定められており、例えば図5に示すように、0.3Vを下限電位とし0.8Vを上限電位として、その間を電極電位の許容範囲としている。実際の運転では、下限電位を0.5Vとし上限電位を0.8Vとして運転している。

【0017】また、燃料である水素不足の状態で燃料電池が負荷電流を取ると、燃料極側は燃料電池電極の炭素C分と水蒸気とが反応をして、負荷電流に見合うだけの不足する水素イオンを補うように反応するので、燃料極の電食や消失を起こすことが知られている。

【0018】この様な背景の下で、従来の燃料電池発電プラントの停止方法では、空気極の不活性ガスバージが完了するまでの間、空気極には燃料電池入口配管内に滞留している空気が供給されて、高濃度の酸素雰囲気が維持されてしまい、高電位状態となって空気極に腐食が生じる。また、この状態では燃料極側には燃料ガス流がないので、負荷抵抗器の投入により局所的な水素不足が発生し、燃料局事態の電食や消失の問題があった。これら空気極と燃料極との腐食反応により、燃料電池本体の性能劣化が引き起こされるという問題があった。

【0019】本発明の目的は、燃料電池発電プラントの停止過程において、空気極の腐食反応を抑制すると共に、燃料極の電食や消失を抑制することを可能とした燃料電池発電プラントの停止方法を得ることである。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明の燃料電池発電プラントの停止方法は、燃料電池発電プラントの停止指令があつたとき燃料電池本体に接続されている外部負荷を遮断すると共に、燃料電池本体への空気および燃料の供給を停止し、燃料電池本体に負荷抵抗器を投入して燃料電池の電極電圧が予め定めた上限値および下限値の範囲内に維持されるように負荷抵抗器をオンオフ制御し、燃料電池本体への空気および燃料の供給停止の後に、まず燃料電池本体の燃料極に不活性ガスを供給して燃料バージを開始し、燃料極の雰囲気が燃料ガスから不活性ガスに起き替わる以前に不活性ガスの供給を停止し、次いで燃料電池本体の空気極に不活性ガスを供給して空気バージを開始し、空気極の雰囲気が不活性ガスに起き替わると不活性ガスの供給を停止し、その後に再度燃料極に不活性ガスを供給して再度燃料バージを行い、燃料極の雰囲気が不活性ガスに起き替わると不活性ガスの供給を停止し、次いで再度空気極に不活性ガスを供給して再度空気バージを行う。

【0021】この場合、負荷抵抗器のオンオフ制御にお

ける電極電圧の上限値は単セルあたり0.8Vとし下限値は0.7Vとするか、または、電極電圧の上限値は単セルあたり0.8Vとし下限値は0.5Vとする。また、燃料極または空気極に再度供給する不活性ガス量は、燃料極の内容積の3倍から5倍の不活性ガス量とする。一方、負荷抵抗器のオンオフ制御は、最初の燃料ガスバージ中に行う。

【0022】

【作用】本発明においては、燃料電池発電プラントの停止指令を受け燃料と空気の供給が停止すると、負荷抵抗器の投入を行い、燃料供給装置の上流から燃料極への不活性ガスによる燃料バージを、空気極への不活性ガスによる空気バージに先行して行う。これにより、燃料極側には燃料供給装置上流の燃料供給配管に残留した燃焼ガスが供給される状態で負荷をとることになるので、局所的な水素不足を避けることができる。

【0023】また、燃料極側に燃料の供給があるため、拡散による燃料極側から空気極側への水素移動が促進され、空気極側の触媒表面に吸着した酸素と反応して空気極の電位を下げるよう作用する。そして、空気極側は空気の流れがない状態で負荷をとることになるので、空気極が高濃度の酸素雰囲気に維持される時間が短くなり、高電位状態の時間が短くなる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。図1は本発明の実施例を示すタイムチャートである。この実施例では従来のものと比較し、燃料極1aへの不活性ガスによる燃料バージを、空気極1bへの不活性ガスによる空気バージに対して先行して行い、その燃料極1aへの燃料バージ中に負荷抵抗器10のオンオフ動作を行うようにしている。また、燃料極1aへの燃料バージは2回行うようにしている。ここで、燃料電池発電プラントの構成は図2に示したものと同一であるので、その説明は省略する。

【0025】燃料電池発電プラントの停止指令があると、制御装置12は原燃料遮断弁16、水蒸気遮断弁17、空気遮断弁18に閉指令信号を出力し、これら遮断弁を閉じ、燃料供給装置2および空気供給装置3を燃料電池本体1から切り離す。また、制御装置12は出力遮断器5に閉指令信号を出力して遮断器5を開じ、外部負荷6と燃料電池発電プラントとを電気的に切り離す。これにより、燃料電池本体1の出力電流が零となるため、電池電圧は図1のように上昇し始め空気極1aは高電位となる。

【0026】電池電圧を許容範囲内するために、制御装置12は燃料電池本体1と電気的に並列接続された負荷抵抗器10の遮断器9にオンオフ動作の指令信号を出力し、負荷抵抗器10をオン状態に動作させ残留電荷の放電を行う。このとき電圧の上限地は、従来例と同じく単セルあたり約0.8Vとするが、下限値は従来の0.

5Vか、または、それより高めて単セルあたり0.7Vとする。

【0027】一方、燃料極側には、燃料電池発電プラントの停止指令と同時に、制御装置12により不活性ガス供給弁8aが開され、燃料供給装置2の上流から不活性ガスを供給して燃料系の燃料バージを行う。不活性ガスとしては窒素を使用する。このとき燃料供給装置2内に滞留している燃料である水素リッチガスが、不活性ガスにより押し出されて燃料極1Aを通過する。

【0028】この燃料系の燃料バージは、燃料極1aの雰囲気が水素リッチガスから不活性ガスに置き換わる以前に遮断弁8aを閉じ停止する。このバージ停止のタイミングは燃料供給系の内容積をバージガスの体積流量で除算して、燃料極1aに不活性ガスが到達する時間を計算し、その時間以内に遮断弁8aを閉じて燃料バージを停止させるようする。

【0029】燃料系の燃料バージに続いて、制御装置12は空気極入口の不活性ガス供給弁7aを開き、空気極1bの空気バージを行う。ここでは、空気極入口配管と燃料電池本体1のガス溝に存在する空気を完全に不活性ガスで置き換えた後、空気バージを停止する。

【0030】この空気極1bの空気バージに続いて燃料電池発電プラント内の可燃ガスである燃料ガスを完全にバージするために、制御装置12は再度不活性ガス供給弁8aを開き、もう一度、燃料バージを行う。これにより、拡散で燃料極側の残留水素が空気極側へ移動し、空気極電位は水素電位側へ抑制されることになる。この時点では電池電圧が上限値を越えることはないので、負荷抵抗器10の制御はオフとする。可燃ガスである燃料ガスを完全にバージした段階で燃料バージを完了する。このときのバージに使用する不活性ガス量は燃料供給装置2と燃料極1aの内容積に対し3倍から5倍が望ましい。

【0031】燃料バージが完了すると、再度空気極1bのバージを行う。これは電池内部で燃料極側から拡散で空気極側に移動した可燃ガスのバージを行うためである。この空気極1bの空気バージが完了した段階で燃料電池発電プラントの停止過程の不活性ガスによる燃料バージおよび空気バージが完了する。このときのバージに使用する不活性ガス量は空気極1bの内容積に対し3倍から5倍が望ましい。

【0032】以上のように、この実施例においては、燃料電池発電プラントの停止指令があると、負荷抵抗器10の投入を行い、燃料供給装置2の上流からの燃料極への不活性ガスによる燃料バージを先行して行う。これにより、燃料供給装置2の内容積に相当する分の水素リッチガスが燃料極側全体に供給されるため、燃料が酢が供給される状態で負荷をとることができ、局所的な水素不足を避けることができる。

【0033】また、燃料極側に燃料の供給があるため、

拡散による燃料極側から空気極側への水素移動が促進される。そして、空気極側の触媒表面に吸着した酸素と反応して酸素が消費されるため、空気極1 b の電位を下げることができる。そのうえ、空気極側は空気の流れがない状態で負荷をとることになるため、空気極内に滞留する空気量は限定され、空気極側が高濃度の酸素雰囲気に維持される時間が短くなり、高電位に晒される時間が短くなる。

【0034】最初の燃料極側にバージ期間中、燃料極1 a は水素リッチガス雰囲気の状態であるので、燃料極1 a の電位は水素基準でほぼ0 V 近傍となる。ここで、負荷抵抗器1 0 の下限電圧値を0.7 V 程度とした場合、空気極1 a の電位を発電時とほぼ同じ0.6 V から0.7 V の状態に維持することができる。負荷抵抗器1 0 の下限電圧値を従来と同じ0.5 V 程度とした場合であっても、空気極1 a の電位は多少変動するが実用上は問題ない。そのため、発電から停止や保管に至る状態で燃料電池の空気極電位を許容範囲内のほぼ一定値としておくことができるので、腐食反応の進行速度を小さく抑えることができる。

【0035】また、最初の燃料極1 a の不活性ガスによる燃料バージに引き続き、空気極1 b の空気バージを行うことで、空気極上流の配管等に残留していた空気が押し出されて、空気極1 b の酸素濃度が一時的に上昇することになるが、この実施例の場合には、最初の燃料バージで酸素を消費しているので、酸素濃度の低下した雰囲気のところに流入してくることになる。したがって、酸素濃度は従来ほど高くならず空気極1 b の電位は比較的短時間に上限値以下に抑制することができる。そして、2回目の燃料バージにより燃料極側の水素すべてが押し出されるため、燃料極側電位が空気極電位に近付くこととなり、燃料極1 a と空気極1 b の両方の電位は許容値内に抑制される。

【0036】このように、燃料電池発電プラントの停止時に、燃料供給装置2 の上流から燃料極1 a の不活性ガスによる燃料バージを先行して行うこと、負荷抵抗器1 0 の投入時の燃料極1 a における局所的な水素欠乏を回避すると共に、空気極側の長時間の高電位状態を回避することができる。また、発電状態から停止や保管に至る状態の空気極電位を、許容範囲内ではほぼ一定に保つことにより腐食反応の進行を一定とすることが可能となる。そのため、停止操作に伴う電池性能への悪影響を抑制することができ、長期にわたり電池性能の低下の小さ

い燃料電池発電プラントとすることができます。

【0037】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、燃料電池発電プラントの停止過程において、燃料供給装置の上流から燃料極の不活性ガスによる燃料バージを先行して行うので、電極電位を所定範囲内に維持し空気極の腐食反応を抑制することができる。また、負荷抵抗器の投入による燃料電池の残留電荷の放電時に、燃料極側に水素の流れを作るので、局所的な水素欠乏を避け燃料極の電食や消失を抑制することができる。

【0038】このように、燃料電池発電プラントの停止操作に伴う電池性能への悪影響を抑制し、長期にわたり電池性能の低下を抑制することができる燃料電池発電プラントの停止方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示すタイムチャート

【図2】燃料電池発電プラントの構成図

【図3】負荷抵抗器のオンオフタイミングと電極電圧設定値との関係特性図

【図4】従来例のタイムチャート

【図5】燃料電池の起動停止に伴う電池電圧の低下と電極電圧との関係特性図

【符号の説明】

1 燃料電池本体

1 a 燃料極

1 b 空気極

2 燃料供給装置

2 a 改質器

2 b CO変成器

3 空気供給装置

4 直交変換器

5 出力遮断器

6 外部負荷

7 不活性ガス供給ライン

8 不活性ガス供給ライン

9 遮断器

10 負荷抵抗器

11 電圧計

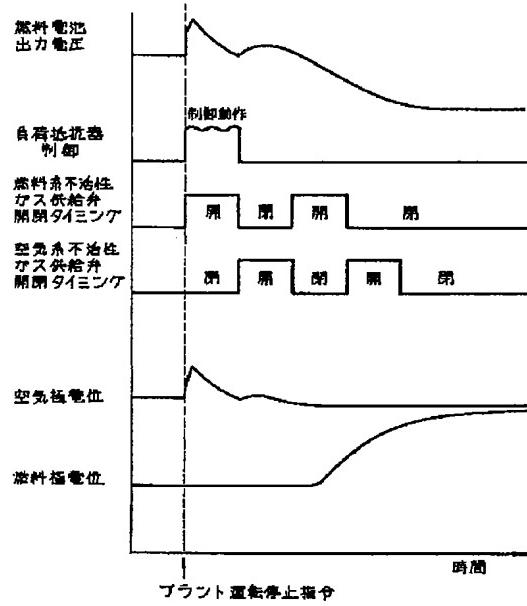
12 制御装置

16 原燃料遮断弁

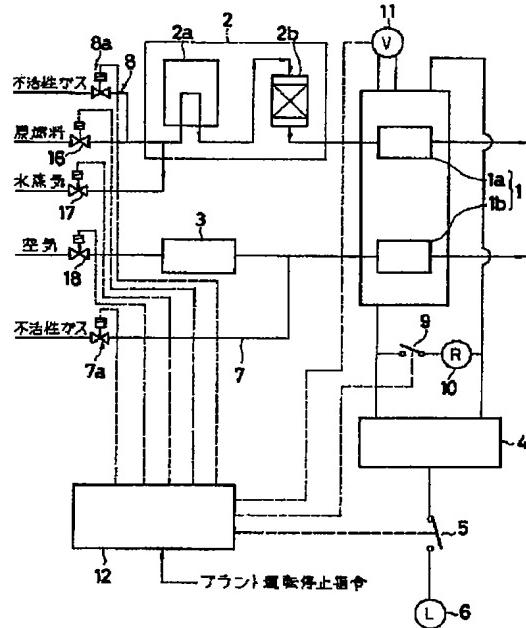
17 水蒸気遮断弁

18 空気遮断弁

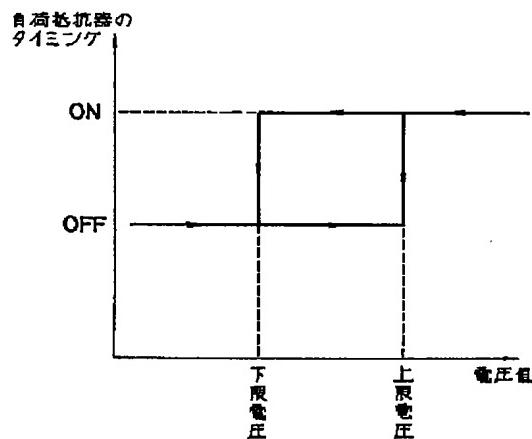
【図1】



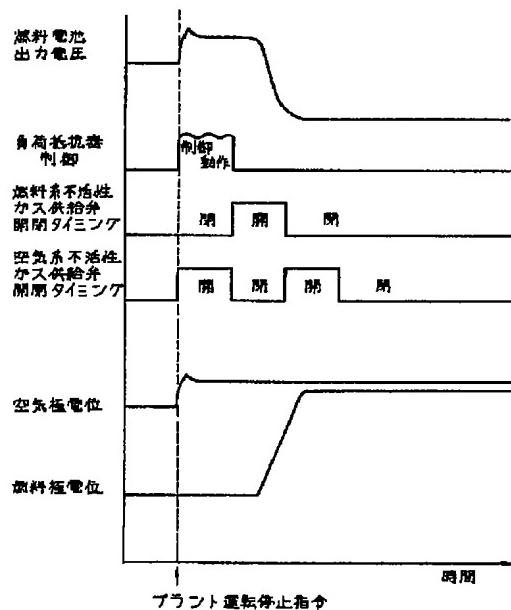
【図2】



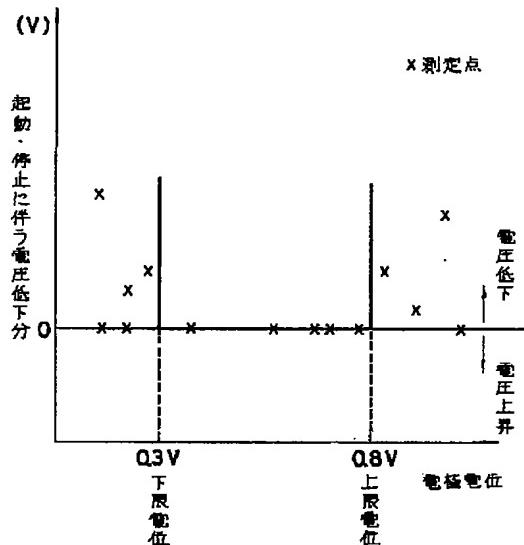
【図3】



【図4】



【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成7年5月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】燃料電池発電プラントの停止方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料電池発電プラントの停止指令があつたとき燃料電池本体に接続されている外部負荷を遮断すると共に、前記燃料電池本体への空気および燃料の供給を停止し、前記燃料電池本体に負荷抵抗器を投入して前記燃料電池の電極電圧が予め定めた上限値および下限値の範囲内に維持されるように前記負荷抵抗器をオンオフ制御すると共に、前記燃料電池本体の空気極および燃料極に交互に不活性ガスを供給して空気ページおよび燃料ページを行ない、前記燃料電池本体を停止するようにした燃料電池発電プラントの停止方法において、前記燃料電池本体への空気および燃料の供給停止の後に前記燃料電池本体の燃料極に不活性ガスを供給して燃料ページを開始し、前記燃料極の雰囲気が燃料ガスから不活性ガスに置き換わる以前に前記不活性ガスの供給を停止し、次いで前記燃料電池本体の空気極に不活性ガスを供給して空気ページを開始し、前記空気極の雰囲気が不活性ガスに置き換わると前記不活性ガスの供給を停止し、その後に再度前記燃料極に不活性ガスを供給して再度燃料ペー

ジを行い、前記燃料極の雰囲気が不活性ガスに置き換わると前記不活性ガスの供給を停止し、次いで再度空気極に不活性ガスを供給して再度空気ページを行うようにしたことを特徴とする燃料電池発電プラントの停止方法。

【請求項2】 前記負荷抵抗器のオンオフ制御における電極電圧の上限値は単セルあたり0.8Vとし、下限値は0.7Vとしたことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池発電プラントの停止方法。

【請求項3】 前記負荷抵抗器のオンオフ制御における電極電圧の上限値は単セルあたり0.8Vとし、下限値は0.5Vとしたことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池発電プラントの停止方法。

【請求項4】 前記燃料極に再度供給する前記不活性ガス量は、前記燃料極の内容積の3倍から5倍の不活性ガス量であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池発電プラントの停止方法。

【請求項5】 前記空気極に再度供給する前記不活性ガス量は、前記空気極の内容積の3倍から5倍の不活性ガス量であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池発電プラントの停止方法。

【請求項6】 前記負荷抵抗器のオンオフ制御は、最初の燃料ガスページ中に行なうようにしたことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池発電プラントの停止方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料電池本体に不活性ガスを供給して燃料ページおよび空気ページを行って燃

料電池本体を停止する燃料電池発電プラントの停止方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、燃料電池発電プラントを停止するには、燃料電池本体に接続されている外部負荷を遮断し、燃料電池本体への空気および燃料の供給を停止するだけではなく、燃料電池本体に悪影響を与えないよう操作を必要とする。

【0003】すなわち、外部負荷の遮断後には、燃料電池本体に負荷抵抗器を投入して燃料電池の電極電圧が予め定めた上限値および下限値の範囲内に維持されるように負荷抵抗器をオンオフ制御する必要がある。また、燃料電池本体の空気極および燃料極に交互に不活性ガスを供給して空気バージおよび燃料バージを行なうことも必要である。

【0004】図2に、燃料電池発電プラントの構成図を示す。燃料電池本体1は燃料極1aと空気極1bとから構成される。燃料電池本体1では、燃料極1aに供給された水素と空気極1bに供給された酸素とが電気化学的に反応して直流電力を発生する。

【0005】燃料電池発電プラントの燃料としては、天然ガスに代表される化石燃料を原燃料として用いることが多い。この原燃料は水蒸気と共に燃料供給装置2に供給され、水素リッチガスに改質される。燃料供給装置2は改質器2aとCO変成器2bを中心構成され、改質器2aでは原燃料と水蒸気の混合ガスを水蒸気改質反応により水素リッチガスとする。また、CO変成器2bは燃料電池本体1の燃料極1aで触媒毒となるCOをシフト反応により低減する働きを持つ。こうして得られた水素リッチガスは燃料供給装置2から燃料極1aに供給される。

【0006】一方、もう一つの反応ガスである酸素は空気中から取り入れることが多い。そのため、空気供給装置3を介して大気中の空気を空気極1bに供給することが一般的である。

【0007】燃料電池本体1に燃料と空気が供給されると、電気化学的反応により直流電力が発生する。直流電力は燃料電池本体1から取り出された端子を介して、直交変換器4に入力され交流電力に変換される。交流電力は出力遮断器5を介して外部負荷6に供給される。

【0008】また、燃料電池発電プラントの停止時に燃料電池本体1の燃料極1aや空気極1bに滞留する反応ガスのバージを目的として、燃料供給装置2の上流側には不活性ガス供給ライン8が、空気極1bの入り口側には不活性ガス供給ライン7がそれぞれ設けられている。また、燃料電池発電プラントの停止時に電池電圧抑制を目的として燃料電池本体1に並列に、遮断器9を介して負荷抵抗器10が接続されている。この遮断器9は制御装置12の指令を受けて燃料電池本体1に設置された電圧計11の電圧計測値に基づきオンオフ動作を行う。

【0009】次に、このような燃料電池発電プラントにおいて、その停止指令が発せられたときの動作について説明する。燃料電池発電プラントの停止指令が発せられると、制御装置12は原燃料遮断弁16、水蒸気遮断弁17、および空気遮断弁18に閉指令信号を出力すると共に、出力遮断器5に開指令信号を出力する。これにより、これら遮断弁を閉して燃料および空気の供給を停止すると共に、外部負荷6と燃料電池本体1とを電気的に切り離す。これにより、燃料電池本体1の負荷電流は零となる。そのため、そのままでは電池電圧は開放電圧付近まで上昇することになる。

【0010】一般に、リン酸型の燃料電池には白金系の貴金属触媒が使用されているが、この触媒は燃料電池の電圧が高い状態では、触媒の粒子が凝集し反応面積が減少して電池性能の劣化を起こすことが知られている。また、電池電圧が低くなり転極現象をおこしたとき燃料極破壊につながることも知られている。

【0011】そこで、運転停止直後の電池電圧の上昇を抑制するために、制御装置12は燃料電池本体1に電気的に並列接続された負荷抵抗器10の遮断器9に投入指令信号を出力し、これを閉として残留電荷を放電させ電池電圧を下げている。

【0012】また、負荷抵抗器10は制御装置12の信号を受け、図3に示すように電圧計11による電池電圧測定値に基づき予め設定された電圧の上限値と下限値との間でオンオフするように動作する。

【0013】次に、図4に示すように負荷抵抗器10の動作と並行して、制御装置12は空気極入口の不活性ガス供給ライン7に設置された遮断弁7aに開指令信号を出力し、遮断弁7aを開して、燃料電池電圧の跳ね上がりの原因である空気極1bの空気をバージする。続いて可燃ガスである燃料ガスを燃料電池本体1内に残さないようにするために、制御装置12は燃料供給装置2の入口の不活性ガス供給ライン8に設置された遮断弁8aに開指令信号を出力し、遮断弁8aを開して燃料系の残存燃料ガスをバージする。その後、再度空気極を不活性ガスでバージすることにより、燃料極1aから拡散リークにより空気極1bに移動した燃料ガスをバージし停止動作を完了する。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】ところが、このような従来の燃料電池発電プラントの停止方法では、停止段階初期の空気極の不活性ガスバージが完了するまでの間ににおいて、空気極に腐食が生じたり、燃料極自体の電食や消失が生じることがあった。これは、燃料電池本体の入口配管内に滞留している空気が空気極に供給され燃料不足の状態で燃料電池電極で反応を起こすためである。

【0015】一般に、リン酸を電解質として用いる燃料電池電極には、黒鉛化した電極基盤とカーボンを担持体とした白金系の貴金属触媒とが用いられることが多い。

そのため、燃料電池の運用に当たり電極電位が許容範囲を越えるようになると、電極基盤や触媒などの構成材料の腐食速度が増大し、性能低下や電極そのものが破損する場合がある。

【0016】図5に示すように、実験によれば電極電位が0.3Vから0.8Vの範囲を外れると、燃料電池の起動や停止に伴い電池電圧が下がり、燃料電池の性能が低下すること結果が得られている。特に、空気極側は0.8Vを越えて高電位となると、触媒の溶解、触媒担持体の溶解、触媒層の浸水（フラッディング）を起こすことがある。電極電位の許容範囲は、このような事実から実験的に定められており、例えば図5に示すように、0.3Vを下限電位とし0.8Vを上限電位として、その間を電極電位の許容範囲としている。実際の運転では、下限電位を0.5Vとし上限電位を0.8Vとして運転している。

【0017】また、燃料である水素不足の状態で燃料電池が負荷電流を取ると、燃料極側は燃料電池電極の炭素と水蒸気とが反応をして、負荷電流に見合うだけの不足する水素イオンを補うように反応するので、燃料極の電食や消失を起こすことが知られている。

【0018】この様な背景の下で、従来の燃料電池発電プラントの停止方法では、空気極の不活性ガスページが完了するまでの間、空気極には燃料電池入口配管内に滞留している空気が供給されて、高濃度の酸素雰囲気が維持されてしまい、高電位状態となって空気極に腐食が生じる。また、この状態では燃料極側には燃料ガス流がないので、負荷抵抗器の投入により局所的な水素不足が発生し、燃料極自体の電食や消失の問題があった。これら空気極と燃料極との腐食反応により、燃料電池本体の性能劣化が引き起こされるという問題があった。

【0019】本発明の目的は、燃料電池発電プラントの停止過程において、空気極の腐食反応を抑制すると共に、燃料極の電食や消失を抑制することを可能とした燃料電池発電プラントの停止方法を得ることである。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明の燃料電池発電プラントの停止方法は、燃料電池発電プラントの停止指令があったとき燃料電池本体に接続されている外部負荷を遮断すると共に、燃料電池本体への空気および燃料の供給を停止し、燃料電池本体に負荷抵抗器を投入して燃料電池の電極電圧が予め定めた上限値および下限値の範囲内に維持されるように負荷抵抗器をオンオフ制御し、燃料電池本体への空気および燃料の供給停止の後に、まず燃料電池本体の燃料極に不活性ガスを供給して燃料ページを開始し、燃料極の雰囲気が燃料ガスから不活性ガスに置き換わる以前に不活性ガスの供給を停止し、次いで燃料電池本体の空気極に不活性ガスを供給して空気ページを開始し、空気極の雰囲気が不活性ガスに置き換わると不活性ガスの供給を停止し、その後に再度燃料極に不

活性ガスを供給して再度燃料ページを行い、燃料極の雰囲気が不活性ガスに置き換わると不活性ガスの供給を停止し、次いで再度空気極に不活性ガスを供給して再度空気ページを行う。

【0021】この場合、負荷抵抗器のオンオフ制御における電極電圧の上限値は単セルあたり0.8Vとし下限値は0.7Vとするか、または、電極電圧の上限値は単セルあたり0.8Vとし下限値は0.5Vとする。また、燃料極または空気極に再度供給する不活性ガス量は、燃料極の内容積の3倍から5倍の不活性ガス量とする。一方、負荷抵抗器のオンオフ制御は、最初の燃料ガスページ中に行う。

【0022】

【作用】本発明においては、燃料電池発電プラントの停止指令を受け燃料と空気の供給が停止すると、負荷抵抗器の投入を行い、燃料供給装置の上流から燃料極への不活性ガスによる燃料ページを、空気極への不活性ガスによる空気ページに先行して行う。これにより、燃料極側には燃料供給装置上流の燃料供給配管に残留した燃焼ガスが供給される状態で負荷をとることになるので、局所的な水素不足を避けることができる。

【0023】また、燃料極側に燃料の供給があるため、拡散による燃料極側から空気極側への水素移動が促進され、空気極側の触媒表面に吸着した酸素と反応して空気極の電位を下げるよう作用する。そして、空気極側は空気の流れがない状態で負荷をとることになるので、空気極が高濃度の酸素雰囲気に維持される時間が短くなり、高電位状態の時間が短くなる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。図1は本発明の実施例を示すタイムチャートである。この実施例では従来のものと比較し、燃料極1aへの不活性ガスによる燃料ページを、空気極1bへの不活性ガスによる空気ページに対して先行して行い、その燃料極1aへの燃料ページ中に負荷抵抗器10のオンオフ動作を行うようしている。また、燃料極1aへの燃料ページは2回行うようしている。ここで、燃料電池発電プラントの構成は図2に示したものと同一であるので、その説明は省略する。

【0025】燃料電池発電プラントの停止指令があると、制御装置12は原燃料遮断弁16、水蒸気遮断弁17、空気遮断弁18に閉指令信号を出力し、これら遮断弁を閉し、燃料供給装置2および空気供給装置3を燃料電池本体1から切り離す。また、制御装置12は出力遮断器5に開指令信号を出力して遮断器5を開し、外部負荷6と燃料電池発電プラントとを電気的に切り離す。これにより、燃料電池本体1の出力電流が零となるため、電池電圧は図1のように上昇し始め空気極1aは高電位となる。

【0026】電池電圧を許容範囲内とするために、制御

装置12は燃料電池本体1と電気的に並列接続された負荷抵抗器10の遮断器9にオンオフ動作の指令信号を出力し、負荷抵抗器10をオン状態に動作させ残留電荷の放電を行う。このとき電圧の上限値は、従来例と同じく単セルあたり約0.8Vとするが、下限値は従来の0.5Vか、または、それより高めて単セルあたり0.7Vとする。

【0027】一方、燃料極側には、燃料電池発電プラントの停止指令と一緒に、制御装置12により不活性ガス供給弁8aが開され、燃料供給装置2の上流から不活性ガスを供給して燃料系の燃料ページを行う。不活性ガスとしては窒素を使用する。このとき燃料供給装置2内に滞留している燃料である水素リッチガスが、不活性ガスにより押し出されて燃料極1aを通過する。

【0028】この燃料系の燃料ページは、燃料極1aの雰囲気が水素リッチガスから不活性ガスに置き換わる以前に遮断弁8aを閉じ停止する。このページ停止のタイミングは燃料供給系の内容積をページガスの体積流量で除算して、燃料極1aに不活性ガスが到達する時間を計算し、その時間以内に遮断弁8aを閉じて燃料ページを停止させるようとする。

【0029】燃料系の燃料ページに続いて、制御装置12は空気極入口の不活性ガス供給弁7aを開とし、空気極1bの空気ページを行う。ここでは、空気極入口配管と燃料電池本体1のガス溝に存在する空気を完全に不活性ガスで置き換えた後、空気ページを停止する。

【0030】この空気極1bの空気ページに続いて燃料電池発電プラント内の可燃ガスである燃料ガスを完全にページするために、制御装置12は再度不活性ガス供給弁8aを開とし、もう一度、燃料ページを行う。これにより、拡散で燃料極側の残留水素が空気極側へ移動し、空気極電位は水素電位側へ抑制されることになる。この時点では電池電圧が上限値を超えることはないので、負荷抵抗器10の制御はオフとする。可燃ガスである燃料ガスを完全にページした段階で燃料ページを完了する。このときのページに使用する不活性ガス量は燃料供給装置2と燃料極1aの内容積に対し3倍から5倍が望ましい。

【0031】燃料ページが完了すると、再度空気極1bのページを行う。これは電池内部で燃料極側から拡散で空気極側に移動した可燃ガスのページを行うためである。この空気極1bの空気ページが完了した段階で燃料電池発電プラントの停止過程の不活性ガスによる燃料ページおよび空気ページが完了する。このときのページに使用する不活性ガス量は空気極1bの内容積に対し3倍から5倍が望ましい。

【0032】以上のように、この実施例においては、燃料電池発電プラントの停止指令があると、負荷抵抗器10の投入を行い、燃料供給装置2の上流からの燃料極への不活性ガスによる燃料ページを先行して行う。これに

より、燃料供給装置2の内容積に相当する分の水素リッチガスが燃料極側全体に供給されるため、燃料ガスが供給される状態で負荷をとることができ、局所的な水素不足を避けることができる。

【0033】また、燃料極側に燃料の供給があるため、拡散による燃料極側から空気極側への水素移動が促進される。そして、空気極側の触媒表面に吸着した酸素と反応して酸素が消費されるため、空気極1bの電位を下げることができる。そのうえ、空気極側は空気の流れがない状態で負荷をとることになるため、空気極内に滞留する空気量は限定され、空気極側が高濃度の酸素雰囲気に維持される時間が短くなり、高電位に晒される時間が短くなる。

【0034】最初の燃料極側にページ期間中、燃料極1aは水素リッチガス雰囲気の状態であるので、燃料極1aの電位は水素基準でほぼ0V近傍となる。ここで、負荷抵抗器10の下限電圧値を0.7V程度とした場合、空気極1aの電位を発電時とほぼ同じ0.6Vから0.7Vの状態に維持することができる。負荷抵抗器10の下限電圧値を従来と同じ0.5V程度とした場合であっても、空気極1aの電位は多少変動するが実用上は問題ない。そのため、発電から停止や保管に至る状態で燃料電池の空気極電位を許容範囲内のほぼ一定値としておくことができるので、腐食反応の進行速度を小さく抑えることができる。

【0035】また、最初の燃料極1aの不活性ガスによる燃料ページに引き続き、空気極1bの空気ページを行うことで、空気極上流の配管等に残留していた空気が押し出されて、空気極1bの酸素濃度が一時的に上昇することになるが、この実施例の場合には、最初の燃料ページで酸素を消費しているので、酸素濃度の低下した雰囲気のところに流入してくることになる。したがって、酸素濃度は従来ほど高くならず空気極1bの電位は比較的短時間に上限値以下に抑制することができる。そして、2回目の燃料ページにより燃料極側の水素すべてが押し出されるため、燃料極側電位が空気極電位に近付くこととなり、燃料極1aと空気極1bの両方の電位は許容値内に抑制される。

【0036】このように、燃料電池発電プラントの停止時に、燃料供給装置2の上流から燃料極1aの不活性ガスによる燃料ページを先行して行うことで、負荷抵抗器10の投入時の燃料極1aにおける局所的な水素欠乏を回避すると共に、空気極側の長時間の高電位状態を回避することができる。また、発電状態から停止や保管に至る状態の空気極電位を、許容範囲内ではほぼ一定に保つことにより腐食反応の進行を一定とすることが可能となる。そのため、停止操作に伴う電池性能への悪影響を抑制することができ、長期にわたり電池性能の低下の小さい燃料電池発電プラントとすることができます。

【0037】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、燃料電池発電プラントの停止過程において、燃料供給装置の上流から燃料極の不活性ガスによる燃料ページを先行して行うので、電極電位を所定範囲内に維持し空気極の腐食反応を抑制することができる。また、負荷抵抗器の投入による燃料電池の残留電荷の放電時に、燃料極側に水素の流れを作るので、局所的な水素欠乏を避け燃料極の電食や消失を抑制することができる。

【0038】このように、燃料電池発電プラントの停止操作に伴う電池性能への悪影響を抑制し、長期にわたり電池性能の低下を抑制することができる燃料電池発電プラントの停止方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示すタイムチャート

【図2】燃料電池発電プラントの構成図

【図3】負荷抵抗器のオンオフタイミングと電極電圧設定値との関係特性図

【図4】従来例のタイムチャート

【図5】燃料電池の起動停止に伴う電池電圧の低下と電極電圧との関係特性図

【符号の説明】

- 1 燃料電池本体
- 1 a 燃料極
- 1 b 空気極
- 2 燃料供給装置
- 2 a 改質器
- 2 b CO変成器
- 3 空気供給装置
- 4 直交変換器
- 5 出力遮断器
- 6 外部負荷
- 7 不活性ガス供給ライン
- 8 不活性ガス供給ライン
- 9 遮断器
- 10 負荷抵抗器
- 11 電圧計
- 12 制御装置
- 16 原燃料遮断弁
- 17 水蒸気遮断弁
- 18 空気遮断弁